

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

11.12.03

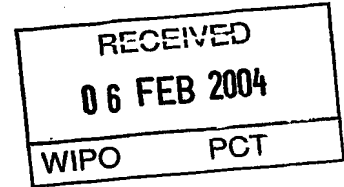
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月30日
Date of Application:

出願番号 特願2003-022504
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-022504]

出願人 キヤノンファインテック株式会社
Applicant(s):

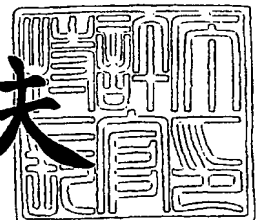


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-172

【提出日】 平成15年 1月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 05/00

【発明の名称】 画像記録方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県水海道市坂手町 5 5 4 0 - 1 1 キヤノンファインテック株式会社内

【氏名】 河野 健一

【特許出願人】

【識別番号】 000208743

【氏名又は名称】 キヤノンファインテック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107788

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 広志

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713249

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けた被記録媒体にインクを付着させて画像を形成する画像記録方法において、該インクが、1種以上の疎水性ブロックと、1種以上の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤及び水から構成されるインクジェット記録用インクであり、且つ、該インク受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂、カチオン性有機微粒子及びカチオン性ポリマーを含み、更に該インク受容層の表面pHが3.0～6.5の範囲に制御されていることを特徴とする画像記録方法。

【請求項2】 高分子分散剤が、モノマーとしてビニルエーテル類を重合してなるブロック共重合体であり、且つ、インクのpHが低下することにより高分子鎖が会合を起こし得るpH刺激応答性を有する請求項1に記載の画像記録方法。

【請求項3】 水不溶性色材が、顔料、油溶性染料、建染染料、分散染料からなる群から選ばれる少なくとも1種の色材である請求項1に記載の画像記録方法。

【請求項4】 無機微粒子が、平均粒子径が100～300nmのシリカ、アルミナ、ペーマイト構造又は擬ペーマイト構造のアルミナ水和物の少なくとも1種である請求項1に記載の画像記録方法。

【請求項5】 インク受容層におけるカチオン性有機微粒子の含有量が、インク受容層の乾燥質量に対して0.1～25質量%である請求項1に記載の画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録方式に最適な画像記録方法に関する。更に詳しくは、疎水性ブロックと親水性ブロックから構成されるブロック共重合体からなる高分子分散剤を含む色材分散型インクを、カチオン性有機微粒子及びカチオン

性ポリマーを含有し、且つ表面 pH が 3.0～6.5 の範囲に調整されたインク受容層に付着させ、高分子分散剤を凝集・析出させることでインクを定着する画像記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させることで画像や文字等の記録を行う記録方式である。また、インクジェット記録方式は、高速印字性、低騒音性及び記録パターンの融通性に優れ、更に多色化を容易に行うことができ、現像及び画像定着が不要であるといった特徴がある。また、多色インクジェット方式で形成された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画と比較しても遜色のない記録を得ることが可能で、作成部数が少ない場合には通常の印刷技術や写真技術より印刷コストが安価に済むという利点もあることから、近年、各種情報機器の画像記録装置として急速に普及している。

【0003】

例えば、デザイン業界におけるイメージデザインの出力、写真画質が要求される印刷分野におけるカラー版下の作製、頻繁に取り替えられる看板や商品の見本等、フルカラー画像記録が必要な分野へと幅広く応用されている。また、デジタルスチルカメラやコンピューターが普及したことから、インクジェットプリンターで容易に写真画像を出力する機会が多くなった。このような背景から、インクジェットプリンターで記録した画像には、銀塩写真と同等の高解像度で鮮明な画像が要求され、記録装置、記録媒体更にはインクに求められる要求は高度になってきている。

【0004】

現在、インクジェットプリンターに搭載されているインクは、発色性に優れる水溶性染料を色材として使用したものが主流である。しかし、水溶性染料は親水性が高いことから、記録後、高湿下で長期間保存した場合や記録面に水滴が付着した場合には染料が滲んでしまう傾向があった。また、水溶性染料インクを使用した場合、特に多孔質のインク吸収層を有する被記録媒体を使用するとムラのない

い均質な画像が得られるが、記録後に画像の褪色が起こり易くなるという問題があった。

【0005】

このような問題を解決するため、顔料等の水不溶性色材を高分子化合物や界面活性剤を用いて水に分散させた水分散性インクが使用されつつある。このインクは耐光性、耐水性、耐オゾン性に優れているため、画像堅牢性の面から染料インクに代わるインクとして注目されている。

【0006】

しかし、顔料を含む水分散性インクは、一般に、染料インクに比べて着色効率が低いことから画像記録に要するインク量が多くなる。つまり、インク吸収性に優れた被記録媒体が必要となるが、インク吸収性を向上させるために、単にインク受容層を厚くした被記録媒体では、色材がインク受容層内部に深く浸透するために発色性が劣り、逆に、発色性を重視した被記録媒体ではインク溶媒が溢れ、にじみ等の問題が発生する。

【0007】

また顔料を含む水分散性インクを、表面が平滑化され、光沢が付与された被記録媒体に使用した場合、顔料がインク受容層に入り込めず、表面に残存することから耐擦過性が低下する。そこで表面に凹凸を設ける方法が試みられているが、この方法では、インク吸収性や表面光沢に十分満足できる結果が得られない。

【0008】

インクの定着性を向上させる方法としては、その他にも3級又は4級アンモニウム塩を有するカチオン性ポリマーをインク受容層中に添加する方法が多く開示されている。しかし、インク定着性を向上させるには一定量以上のカチオン性ポリマーを添加する必要があり、インク受容層中のカチオン性ポリマーの量が相対的に増えることから無機微粒子の含有量が減り、空隙が減少してインク吸収性の確保が困難となる。またカチオン性ポリマーは塗工液の安定性を悪化させる恐れがあり、添加量が増えるとその傾向がより強くなることから、塗工安定性が著しく低下し、塗布後の表面の平滑性が悪化して光沢度が低下するという問題があった。

【0009】

そこで新しい技術として、被記録媒体上での色材の定着性や耐水性を向上させるために、インクとこれに接触させたときに凝集物を生じさせる補助液の2液を用い、記録インクの噴射に先立って記録紙上に定着性を良好にする処理液を付着させる方法が提案されている。

【0010】

例えば、特許文献1には、1分子当り2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を付着させた後、アニオン性染料を含有したインクで記録する方法が、特許文献2には、コハク酸等を含有した酸性液体を付着させた後、アニオン性染料が含有されたインクで記録する方法が、更に特許文献3には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先立って付着させる方法が開示されている。また、特許文献4では、アニオン性反応剤及びアニオン性樹脂エマルジョンを含む反応液を記録媒体に付着させた後、色材及びカチオン性樹脂エマルジョンを含む水性インク組成物を付着させる方法が開示されている。

【0011】

しかしながら、上記した方法においても、被記録媒体のインク吸収性が低いと媒体表面のみで増粘が起こり、インクの不均一分布や画像均一性の低下を引き起こす。また、記録面が乾燥し難いことから耐擦過性が低下し、例えば、連続印刷で積層された場合に記録物が汚れるといった欠点を有しており、インク定着性が不十分である。また、プリンターに補助液専用の吐出機構が必要であるため、コスト的にも不利である。

【0012】

【特許文献1】

特開昭63-29971号公報

【特許文献2】

特開昭64-9279号公報

【特許文献3】

特開昭64-63185号公報

【特許文献4】

特開 2002-302627 公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の実態に鑑みてなされたものであり、水不溶性色材を含む水分散性インクで画像を形成する際の欠点となっていたインク吸収性、及びインク定着性を向上させた画像記録方法を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、画像濃度が高く良好な色調を示し、特にインク吸収性とインク定着性に優れた画像記録方法に関して鋭意検討を重ねた結果、疎水性ブロックと親水性ブロックから構成されるブロック共重合体からなる高分子分散剤を含むインクジェット記録用インクが、カチオン性有機微粒子及びカチオン性ポリマーを含有し、表面 pH が 3.0～6.5 の範囲に調整されたインク受容層に付着した際に、高分子分散剤が急激に凝集・析出し、インク吸収性及びインク定着性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

すなわち本発明は、支持体上に少なくとも 1 層のインク受容層を設けた被記録媒体にインクを付着させて画像を形成する画像記録方法において、該インクが、1 種以上の疎水性ブロックと、1 種以上の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤及び水から構成されるインクジェット記録用インクであり、且つ、該インク受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂、カチオン性有機微粒子及びカチオン性ポリマーを含み、更に該インク受容層の表面 pH が 3.0～6.5 の範囲に制御されていることを特徴とする画像記録方法である。

【0016】

上記本発明においては、高分子分散剤が、モノマーとしてビニルエーテル類を重合してなるブロック共重合体であり、且つ、インクの pH が低下することにより高分子鎖が会合を起こし得る pH 刺激応答性を有することが好ましい。また本発明においては、水不溶性色材が、顔料、油溶性染料、建染染料、分散染料から

なる群から選ばれる少なくとも1種の色材であることが好ましい。また本発明においては、無機微粒子が、平均粒子径が100～300nmのシリカ、アルミナ、ペーマイト構造又は擬ペーマイト構造のアルミナ水和物の少なくとも1種であることが好ましい。また本発明においては、インク受容層におけるカチオン性有機微粒子の含有量が、インク受容層の乾燥質量に対して0.1～25質量%であることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳しく説明する。

本発明におけるインクジェット記録用インクは、1種以上の疎水性ブロックと、1種以上の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤及び水で主として構成され、高分子分散剤は、インクのpHが低下することにより高分子鎖が会合を起こすようなpH刺激応答性を有することが好ましい。

【0018】

高分子分散剤として1種以上の疎水性ブロックと、1種以上の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体を使用することで、高分子分散剤の疎水性ブロック部が色材表面に均一に付着することが可能となり、色材が露出することなく高分子分散剤が色材を均一に被覆する、すなわちカプセル化することができるようになる。これにより、記録後の印字画像においても、高分子分散剤のカプセルによって色材が保護されているため、色材の一部がもともと露出しているような場合や吐出時に色材の一部が露出してしまうような場合に比べ、色材の堅牢性が向上すると考えられる。

【0019】

更に、高分子分散剤の親水性部がブロック化されているため、インク媒体との親和性が良好になり、親水部に疎水基を含有するランダム重合された高分子分散剤を使用したものに比べて、色材分散体の分散安定性が大きく向上するようになると考えられる。これによりインク中での色材分散体の凝集や沈降がおこりにくくなり、吐出安定性だけでなくインクの保存時の安定性も良好になっていると考

えられる。

【0020】

以下、本発明におけるインクジェット記録用インクの構成材料について詳細に説明する。

(高分子分散剤)

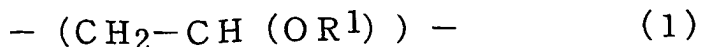
本発明において、インクジェット記録用インクに使用する高分子分散剤としては、少なくとも1種の親水性ブロックと少なくとも1種の疎水性ブロックをそれぞれ有するブロック共重合体であればよく、2種類以上の親水性ブロックや2種類以上の疎水性ブロックを有するものでも使用することができ、単独のブロック共重合体でも2種以上のブロック共重合体が混合されたものでも使用できる。共重合体の形態は直鎖型、グラフト型等が挙げられるが、直鎖型のブロック共重合体が好ましい。

【0021】

また、この高分子分散剤は、モノマーとしてビニルエーテル類を重合してなるポリビニルエーテル構造を有するものが、色材と安定な分散体を形成するため好ましい。なかでも、高分子分散剤の親水性ブロックが、アニオン性のポリビニルエーテル又は非イオン性のポリビニルエーテルのブロックとアニオン性のポリビニルエーテルのブロックから構成されたジブロック体の高分子分散剤であると、インク媒体中での色材分散体の安定性がより向上するためより好ましい。高分子分散剤の親水性ブロックが、非イオン性のポリビニルエーテルのブロックとアニオン性のポリビニルエーテルのブロックから構成されたジブロック体である場合においては、疎水性を有するポリビニルエーテルのブロック、非イオン性の親水性を有するポリビニルエーテルのブロック、アニオン性の親水性を有するポリビニルエーテルのブロックの順番で構成されたブロック共重合体であると、インク媒体中での色材分散体の安定性が更に向上するためより望ましい。

【0022】

上記高分子分散剤を形成する、疎水性を有するビニルエーテル類のブロックとしては、下記一般式(1)で示される繰り返し単位構造を有するブロックが好ましい。



上記の一般式(1)において、 R^1 は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキレン基、ビフェニル基、フェニルピリジル基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表わす。また、芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい。 R^1 の炭素数は1～18が好ましい。

【0023】

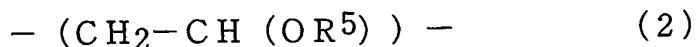
また R^1 は、 $-(\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{O})_p-\text{R}^4$ 若しくは $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}^4$ で表わされる基でもよい。この場合、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、 R^4 はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキレン基、ビフェニル基、フェニルピリジル基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい）、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を表わし、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲でフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子と置換されていてもよい。 R^4 の炭素数は1～18が好ましい。 p は1～18が好ましく、 m は1～36が好ましく、 n は0又は1であるのが好ましい。

【0024】

R^1 及び R^4 において、アルキル基又はアルケニル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オレイル等であり、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル等である。

【0025】

次に、親水性を有するビニルエーテル類のブロックとしては、下記一般式（2）で選ばれる繰り返し単位構造を有するブロックが好ましい。

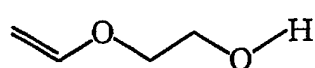


上記の一般式（2）において、 R^5 は、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_k-\text{R}^6$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}^6$ 、 $-\text{R}^7-\text{X}$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_k-\text{R}^7-\text{X}$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-\text{X}$ で表わされる基である。この場合、 R^6 は、水素原子、炭素数1から4までの直鎖または分枝状のアルキル基、及び $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ を表わし、 R^7 はアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はシクロアルケニレン基のような脂肪族炭化水素基、フェニレン基、ピリジレン基、ベンジレン基、トルイレン基、キシリレン基、アルキルフェニレン基、フェニレンアルキレン基、ビフェニレン基、フェニルピリジレン基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい）を表わし、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲で、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子と置換されていてもよい。 X はカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基から選ばれるアニオン性を有する基を表わす。 R^7 の炭素数は1～18が好ましい。 k は1～18が好ましく、 m は1～36が好ましく、 n は0または1であるのが好ましい。

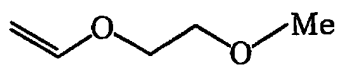
【0026】

下記にそのモノマー（I-a～I-o）及びポリマー（II-a～II-e）の構造を例示するが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されるものではない。

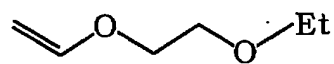
【化1】



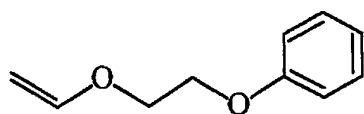
(I-a)



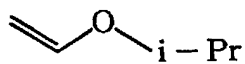
(I-b)



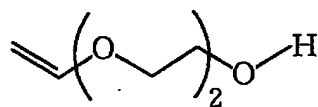
(I-c)



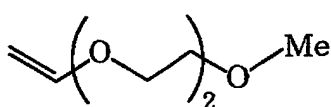
(I-d)



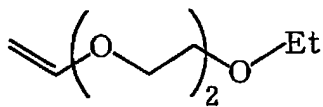
(I-e)



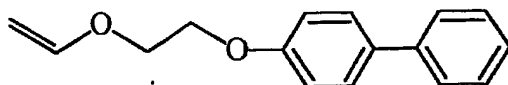
(I-f)



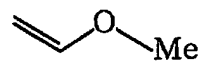
(I-g)



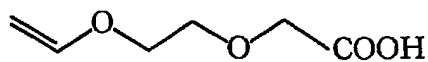
(I-h)



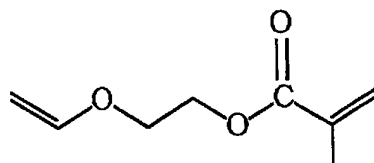
(I-i)



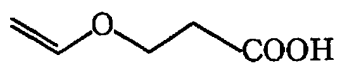
(I-j)



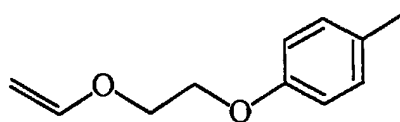
(I-k)



(I-l)



(I-m)

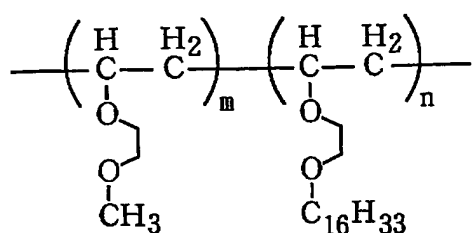


(I-n)

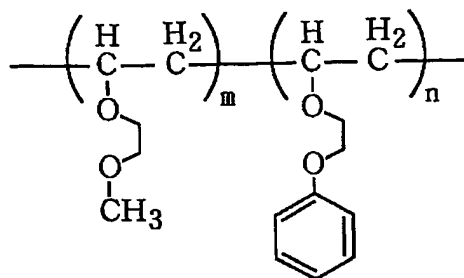


(I-o)

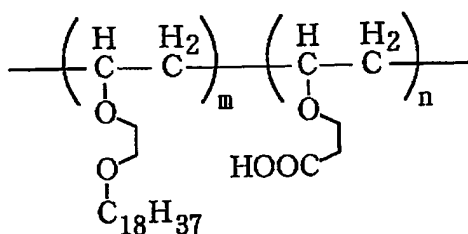
【化2】



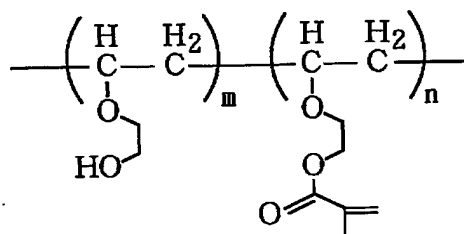
(II-a)



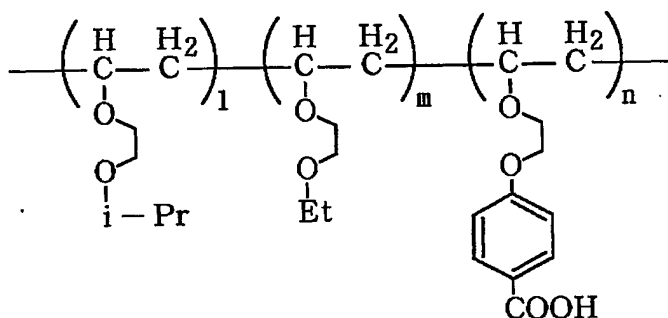
(II-b)



(II-c)



(II-d)



(II-e)

【0027】

更に、ポリビニルエーテルの繰り返し単位数（上記 (II-a) ~ (II-e) においては、m、n、1）は、それぞれ独立に、1~10,000であることが好ましい。また、その合計が（上記 (II-a) ~ (II-e) においては、m+n+1）、10~20,000であることがより好ましい。数平均分子量は、500~20,000,000が好ましく、1,000~5,000,000がより好ましく、2,000~2,000,000が最も好ましい。また、これらの高分子分散剤がインク中に占める割合は、インク全質量に対して、好ましくは0.1

～20質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。また、前記高分子分散剤によって分散された前記水不溶性色材の分散体の平均粒子径は、80nm以下であることが望ましい。

【0028】

本発明において、インクジェット記録用インクに使用する高分子分散剤が有するpH刺激応答性は、インクのpHが低下することで高分子分散剤の高分子鎖同士が会合し、インクの粘度を増大させる性能を有するものである。中でも、pH刺激応答性が、pH刺激応答後のインク粘度をpH刺激応答前のインク粘度に対し好ましくは50倍以上、より好ましくは100倍以上に増大させる刺激応答性であると、印字画像の定着性が良好になる。

【0029】

(水不溶性色材)

本発明において、インクジェット記録用インクに使用する色材としては、水にほとんど溶解しない色材であれば使用することができる。具体的には、水に対する溶解度が、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下の色材である。このような色材としては、油溶性染料、建染染料、分散染料、顔料等が挙げられ、なかでも油溶性染料が上記高分子分散剤と安定な色材分散体を形成するためより好ましい。

【0030】

以下に、水不溶性色材の例を示すが、これらに限定されるものではない。

(油溶性染料)

C. I. ソルベントイエロー1、2、3、13、14、19、22、29、36、37、38、39、40、43、44、45、47、62、63、71、76、81、85、86；C. I. ソルベントレッド27、35、36、37、38、39、40、58、60、65、69、81、86、89、91、92、97、99、100、109、118、119、122；C. I. ソルベントブルー14、24、25、26、34、37、39、42、43、45、48、52、53、55、59；C. I. ソルベントブラック5、7、8、14、17、19、20、22、24、26、28、43等。

【0031】

(建染染料)

C. I. バットイエロー2、4、10、20、33; C. I. バットオレンジ1、2、3、5、7、9、13、15; C. I. バットレッド1、2、10、13、15、16、61; C. I. バットブルー1、3、4、5、6、8、12、14、18、19、20、29、35、41; C. I. バットブラック1、8、9、13、14、20、25、27、29、36、56、57、59、60等。

【0032】

(分散染料)

C. I. ディスパーズイエロー5、42、83、93、99、198、224; C. I. ディスパーズオレンジ29、49、73; C. I. ディスパーズレッド92、126、145、152、159、177、181、206、283; C. I. ディスパーズブルー60、87、128、154、201、214、224、257、287、368等。

【0033】

(顔料)

Raven 760 Ultra、Raven 1060 Ultra、Raven 1080、Raven 1100 Ultra、Raven 1170、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 2500 Ultra、Raven 3500、Raven 5250、Raven 5750、Raven 7000、Raven 5000 ULTRA-II、Raven 1190 ULTRA-II (以上、コロンビアン・カーボン社製); Black Pearls L、MOGUL-L、Regal 400R、Regal 660R、Regal 330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上、キャボット社製);

【0034】

Color Black FW1、Color Black FW2、Color

r Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Special Black 550、Printex 35、Printex 45、Printex 55、Printex 85、Printex 95、Printex U、Printex 140U、Printex V、Printex 140V（以上、デグッサ社製）；

【0035】

No. 25、No. 33、No. 40、No. 45、No. 47、No. 52、No. 900、No. 970、No. 2200B、No. 2300、No. 2400B、MCF-88、MA600、MA77、MA8、MA100、MA230、MA220（以上、三菱化学社製）；

【0036】

C. I. ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、97、109、110、117、120、125、128、137、138、147、148、150、151、153、154、166、168、180、185；C. I. ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、71；C. I. ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、254、255、272；C. I. ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50；C. I. ピグメントブルー15、15：1、15：3、15：4、15：6、22、60、64；C. I. ピグメントグリーン7、36；C. I. ピグメントブラウン23、25、26等。

【0037】

本発明における、インクジェット記録用インク中における水不溶性色材の含有量は、インク全質量に対して、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは1.0～10質量%の範囲である。水不溶性色材の量が0.1質量%未満では十

分な画像濃度が得にくい場合があり、20質量%を超えると、ノズルにおける目詰り等による吐出安定性の低下が起こりやすくなる。また、水不溶性色材と上記高分子分散剤とのインク中における含有比率は、固形分質量比で100:1~1:2であると、インクの吐出安定性や保存安定性の面から望ましい。尚、これらの水不溶性色材は、単独で使用する以外に、2種以上組み合わせて使用することもできる。

【0038】

(水溶性有機溶剤)

また、本発明におけるインクジェット記録用インクに使用する水溶性有機溶剤としては、水溶性の有機溶剤であれば使用することができ、2種以上の水溶性有機溶剤の混合溶剤としても使用できる。このような混合溶剤として使用する際は、混合溶剤として液体であれば固体の水溶性有機化合物が含有されていてもよい。

【0039】

なかでも、水溶性有機溶剤が高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して、 $0.0 \sim +10.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ の範囲にある溶解性パラメータを有する水溶性有機溶剤であると、インクジェットヘッドのノズルの目詰まりがより発生しにくくなり好ましい。この溶解性パラメータ ($\delta \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) は、溶剤の凝集エネルギー密度の平方根として表わされ、 $\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$ (式中、 ΔE は溶剤のモル蒸発熱、 V は溶媒のモル体積) の式から算出される、溶剤の溶解性を示す溶剤固有の値であり、例えば、水は $\delta = 47.0$ 、エタノールは $\delta = 25.7$ 、ヘキサンは $\delta = 14.9$ である。

【0040】

また、高分子分散剤の溶解性パラメータ (δ) は、高分子分散剤の無限溶解度又は最高膨潤度を与える溶剤の溶解性パラメータ=高分子の溶解性パラメータとする実験的に算出した値や、高分子分散剤の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値である。本発明での高分子分散剤及び水溶性有機溶剤の溶解性パラメータは、高分子分散剤及び水溶性有機溶剤の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値を使用している。高分子分散剤及び水溶性有機溶剤の溶解性パラメータ (

δ) を官能基の分子凝集エネルギーから算出する方法は、 $\delta = (\Delta E / V)^{1/2} = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$ (式中、 ΔE はそれぞれのモル蒸発熱、 V はそれぞれのモル体積、 Δe_i はそれぞれの原子団の蒸発エネルギー (J/mol)、 Δv_i はそれぞれの原子団のモル体積 (cm^3/mol) である。) の式から算出する方法が挙げられる。尚、原子団の蒸発エネルギー及び原子団のモル体積は、F e d o r s の値を使用して算出した。

【0041】

このような水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の低級アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、チオジグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール等のジオール類；グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール等のトリオール類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール等のヒンダードアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；ジメチルスルホキシド、グリセリンモノアリルエーテル、ポリエチレングリコール、*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、 β -ジヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等である。

【0042】

これらの中でも、沸点が120℃以上の水溶性有機溶剤を使用すると、ノズル先端部でのインク濃縮が抑制されるため好ましい。これらの水溶性有機溶剤のインク中に占める割合は、インク全質量に対して、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。

【0043】

以上が本発明におけるインクジェット記録用インクの水性インクの構成材料であるが、これらの材料以外に、界面活性剤、pH調整剤、酸化防止剤、防黴剤等各種の添加剤を添加してもよい。

【0044】

(被記録媒体)

一方、本発明において使用する被記録媒体は、支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設け、該インク受容層が無機微粒子、水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂、カチオン性有機微粒子及びカチオン性ポリマーを含み、且つ該インク受容層の表面pHが3.0～6.5の範囲に制御されている。

【0045】

(支持体)

本発明における被記録媒体の支持体としては、例えば、適度のサイジングが施された紙、無サイズ紙、コート紙、キヤストコート紙、紙の両面がポリオレフィン等の樹脂で被覆された樹脂被覆紙（以下レジンコート紙と記す）等の紙類からなるもの；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリアセテート、ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート及びポリカーボネート等の透明な熱可塑性樹脂フィルム；無機物の充填又は微細な発泡により不透明化されたフィルムからなるシート状物質（合成紙等）；更にはガラス又は金属等からなるシート等が挙げられる。

【0046】

尚、本発明においては、支持体上にインク受容層が形成されるが、インク受容層表面の光沢性を高めるという観点から、非吸水性で平滑度の高いレジンコート

紙及びフィルムを用いるのが好ましく、特にインク受容層を形成する面の J I S Z 8741 による 60 度鏡面光沢度が 5 % 以上のものであれば問題なく使用できる。また、これら支持体とインク受容層との接着強度を向上させるため、支持体表面にコロナ放電処理や各種アンダーコート処理を施すことが可能である。

【0047】

(無機微粒子)

本発明において、被記録媒体のインク受容層に含有される無機微粒子としては、インク吸収能が高く、発色性に優れ、高品位の画像が形成可能な無機微粒子であることが好ましい。このような無機微粒子としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、ケイソウ土、アルミナ、コロイダルアルミナ、水酸化アルミニウム、ペーマイト構造のアルミナ水和物、及び擬ペーマイト構造のアルミナ水和物、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、リトポン、ゼオライト等を挙げることができ、これらを単独あるいは複数種併用することができる。中でも、シリカ、アルミナ、ペーマイト構造又は擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物がより好ましく用いられる。

【0048】

また無機微粒子の形態としては、インク受容層に光沢及び透明性を付与する理由から、平均粒子径が 100 ~ 300 nm の範囲が好ましく、より好ましくは 150 ~ 250 nm の範囲である。無機微粒子の平均粒子径が 100 nm より小さい場合にはインク吸収性が低下し、インクの吐出量が多いプリンターや高速出力するプリンターで印字する際に滲みやビーディングが発生する。一方、平均粒子径が 300 nm より大きい場合には、インク受容層の透明性が低下するとともに光沢も低下する場合がある。尚、本発明におけるインク受容層が多層で構成される場合、各層毎に使用される無機微粒子はその種類や形態が同じであっても異なっているもよい。

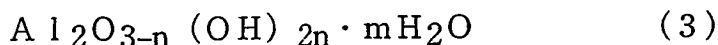
【0049】

無機微粒子の粒子径は、動的光散乱法によって測定され、「高分子の構造 (2) 散乱実験と形態観察 第 1 章 光散乱」(共立出版高分子学会編)、あるいは

J. Chem. Phys., 70(B), 15 Apl., 3965 (1979) に記載のキュムラント法を用いた解析から流体力学的平均粒径として求めることができる。実際には、例えばレーザー粒径解析装置 P A R I I I (大塚電子株式会社製) 等を用いて容易に測定することができる。

【0050】

本発明において、被記録媒体のインク受容層に用いられるアルミナ水和物としては、下記一般式 (3) により表わされるものを使用できる。



式中、 n は 0、1、2 又は 3 の整数の内のいずれかを表わし、 m は 0 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5 の値を表わす。 $m\text{H}_2\text{O}$ は多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表わすものであるため、 m は整数でない値をとることができる。また、この種のアルミナ水和物をか焼すると m は 0 の値に達する場合がある。

【0051】

一般にベーマイト構造を示すアルミナ水和物の結晶は、その (020) 面が巨大平面を形成する層状化合物であり、X線回折図形に特有の回折ピークを示す。ベーマイト構造としては、完全ベーマイトの他に擬ベーマイトと称する、過剰な水を (020) 面の層間に含んだ構造を取ることもできる。この擬ベーマイトの X線回折図形は完全なベーマイトよりも幅広な回折ピークを示す。完全ベーマイトと擬ベーマイトは明確に区別できるものではないので、以下特に断らない限り、両者を含めてベーマイト構造を示すアルミナ水和物という。

【0052】

(水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂)

本発明において、インク受容層に含有される水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂としては、例えば、澱粉、ゼラチン、カゼイン及びそれらの変性物、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、完全又は部分ケン化のポリビニルアルコール又はその変性物（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性等）、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、エピクロルヒドリン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエチ

レンイミン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸又はその共重合体、アクリルアミド系樹脂、無水マレイン酸系共重合体、ポリエステル系樹脂、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレートブタジエン共重合体ラテックス、アクリル酸エステル共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、及びこれらの各種重合体ラテックスにカチオン性基又はアニオン性基を付与した官能基変性重合体ラテックス類等が挙げられる。

【0053】

好ましいのは、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールで、平均重合度が300～5,000のものである。ケン化度は70～100%未満のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。また、これらの水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂は、単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【0054】

水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂の使用量は、無機微粒子に対する混合質量比で1:30～1:1が好ましく、より好ましくは1:20～1:3の範囲である。水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂の量がこれらの範囲内であれば、形成されたインク受容層のひび割れや粉落ちが発生し難くなり、インク吸収性も良い。

【0055】

本発明において、被記録媒体のインク受容層の表面pHは3.0～6.5の範囲であることが好ましく、より好ましくはインク受容層の表面pHが3.0～6.0の範囲である。インク受容層の表面pHが3.0未満の場合、該インク受容層を形成するために使用する塗工機、及び乾燥機等の装置が腐食する場合があります、現実的ではない。また、インク受容層の表面pHが6.5より大きい場合、インク中の高分子分散剤のpH刺激応答性が上手く発現しない場合があることから好ましくない。

【0056】

本発明においては、インク受容層の表面をpH3.0～6.5に調整するため

に各種酸類が使用できる。このような酸類としては、蟻酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、ピメリン酸、及びスベリン酸等の有機酸や、塩酸、硝酸、及び燐酸等の無機酸等を挙げることができ、それらを単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【0057】

尚、本発明において表面 pH とは、J. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 49 に記載の方法に従い、pH = 6.7 のイオン交換水を用いて、30 秒後に測定した値をいう。

【0058】

(カチオン性有機微粒子)

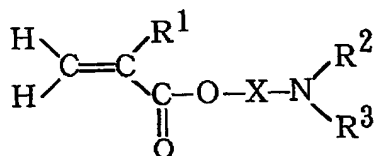
本発明においては、インク受容層中にカチオン性有機微粒子を含有することが好ましい。カチオン性有機微粒子を含有することでインク受容層中の空隙率が増加し、インクの吸収性を高めることができ、更に高分子分散剤を含むインクの親水性ブロックとの結合によりインク定着性を向上させることができる。本発明で用いられるカチオン性有機微粒子としては、例えば、アミノ基及び／又はアミノ基のようなカチオン性基を有する高分子化合物から成る微粒子が好ましい。このような高分子化合物は、カチオン性官能基を有するモノマーと、これと共重合可能なモノマーで構成される。

【0059】

カチオン性官能基を有するモノマーとしては、例えば、下記一般式(4)に示されるようなアミノ基を含有した(メタ)アクリレート系モノマーや、下記一般式(5)で示されるアミノ基を含有した(メタ)アクリルアミド系モノマー等が挙げられる。一般式(4)及び(5)で示されるモノマーは、N-アルキル置換体やN,N-ジアルキル置換体であってもよく、またハロゲン化炭化水素等で4級塩化されたものであってもよい。一般には、N,N-ジアルキル置換体又は4級塩化されたN,N-ジアルキル置換体の使用が好ましく、これらは1種又は2種以上混合して使用することができる。

【0060】

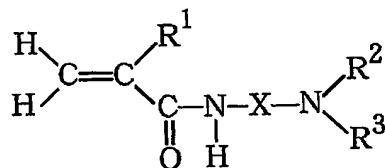
一般式 (4)



(式中、 R^1 は水素原子或いはメチル基を表わす。また R^2 及び R^3 は、それぞれ水素原子或いは炭素数1～4までのアルキル基を表わし、 R^2 及び R^3 は、それぞれ同じであっても異なってもよい。また、Xは炭素数2～18までのアルキレン基を表わす。)

【0061】

一般式 (5)



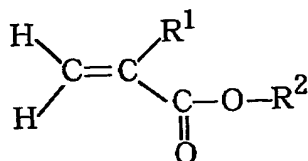
(式中、 R^1 は水素原子或いはメチル基を表わし、 R^2 及び R^3 は、炭素数1～4までのアルキル基を表わす。 R^2 及び R^3 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。また、Xは炭素数2～18までのアルキレン基を示す。)

【0062】

上述したカチオン性官能基を有するモノマーと共重合可能なモノマーとしては、上記一般式(4)及び一般式(5)で表わされる化合物以外の不飽和モノマーであればどのようなものでもよいが、本発明で使用されるカチオン性有機微粒子は、少なくともアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びスチレン誘導体をモノマーとして用いることができる。より具体的には下記一般式(6)、及び一般式(7)で表されるモノマーである。特に、本発明に好適なカチオン性有機微粒子は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びスチレン誘導体から得られるカチオン性のアクリルエマルション樹脂である。

【0063】

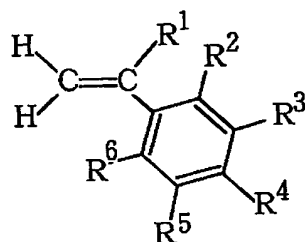
一般式 (6)



(式中、 R^1 は水素原子或いはメチル基を表わす。また、 R^2 は、炭素数2～18までのアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、グリシジル基、及び $-\text{R}^3\text{OR}^4$ で表わされる基(ただし、 R^3 は、炭素数2～4のアルキレン基、 R^4 は水素原子或いは炭素数1～4のアルキル基である)を表わす。)

【0064】

一般式 (7)



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表わす。また、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^6$ は水素原子、塩素原子、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ビニル基を表わす。)

【0065】

本発明で使用される有機微粒子へカチオン性を付与する方法としては、前述した一般式(4)及び(5)のモノマーを使用する他に、アミノ基を含有する開始剤を用いることができる。アミノ基を含有した開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-フェニルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[N-(4-クロロフェニル)アミノ]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[N-(4-ヒドロキシフェニル)アミノ]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-ベンジルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-アリルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{

2-〔N-(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕プロパン〕二塩酸塩等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0066】

アミノ基含有開始剤を用いて重合した重合体又は共重合体を構成するモノマーとしては、前述した一般式(4)及び(5)のカチオン性官能基を有するモノマー、一般式(6)及び(7)の共重合可能なモノマーが好ましく用いられる。

【0067】

また、本発明で使用するカチオン性有機微粒子には、必要に応じて紫外線吸収能や光安定機能を有する化合物を共重合させてもよい。例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノン等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択して使用することができる。

【0068】

本発明で使用するカチオン性有機微粒子の重量平均分子量としては、60,000以上が好ましく、より好ましくは100,000~1,000,000である。重量平均分子量が60,000未満では、カチオン性有機微粒子の変形が起りやすく微粒子間の空隙が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。

【0069】

本発明で使用するカチオン性有機微粒子の重量平均粒子径は、動的光散乱法によって測定することができ、好ましい範囲としては10~300nm、より好ましくは10~150nm、更に好ましいのは10~100nmである。重量平均粒子径が10nm未満では、微粒子間の空隙が不足してインク吸収性が不十分となり、乾燥性や画質が低下するという問題がある。また重量平均粒子径が300nmより大きくなると、カチオン性有機微粒子を含有する層の透明性が低下して、層中或いは層下における色材の視認性が低下し、発色濃度が低下するという問題が生じる。

【0070】

また、本発明で使用するカチオン性有機微粒子は、ガラス転移温度が40℃以上のものが好ましく、より好ましくは60～110℃のものである。ガラス転移温度が40℃未満では、塗工後の乾燥過程でカチオン性有機微粒子が融着、或いは皮膜化して微粒子間の空隙が減少し、インク吸収性を低下させる場合がある。尚、前述したガラス転移温度は、JISK 7121に基づき示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)により測定されたDSC曲線から求めることができる。

【0071】

本発明において使用するカチオン性有機微粒子は、従来より公知の乳化重合法、或いは機械乳化法により製造することができる。例えば乳化重合法では、分散剤と開始剤の存在下で、各種モノマーを一括で仕込み重合する方法、モノマーを連続的に供給しながら重合する方法があり、一般的にエマルションと呼ばれる実質的に有機微粒子の水分散体を得ることができる。

【0072】

本発明において、被記録媒体におけるカチオン性有機微粒子の使用量は、インク受容層の乾燥質量に対し0.1～25質量%が好ましく、より好ましくは1～25質量%である。また、無機微粒子に対する混合量としては、無機微粒子に対して1～30質量%の範囲が好ましく、5～30質量%の範囲がより好ましい。この範囲であれば塗工適性に悪影響を与えず、記録画像のインク吸収性及びインク定着性を効果的に向上させることができる。

【0073】

(カチオン性ポリマー)

本発明におけるインク受容層は、前記無機微粒子、水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂、カチオン性有機微粒子とともにカチオン性ポリマーを含有する。本発明で使用するカチオン性ポリマーは、水に溶解ないし分散したときに解離してカチオン性を呈するものであり、1級～3級アミン又は4級アンモニウム塩のオリゴマーないしポリマーであることが好ましい。このようなカチオン性樹脂は、例えば、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン重縮合物、アクリルアミド・ジアリ

ルアミン共重合物、ポリビニルアミン共重合物、ジシアンジアミド、ジメチル・ジアリル・アンモニウムクロライドを主成分とする化合物等が挙げられる。

【0074】

また、上記重縮合物ないし共重合体の高分子鎖中のモノマー配列は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、マルチブロック共重合体等の何れの構造でもよい。また、特に分子量や分子量分布は限定されるものではないが、水溶液ないし水分散液にしたときの粘性を考慮すると、分子量は5,000～200,000が好ましい。

【0075】

本発明におけるカチオン性ポリマーの使用量は、前記アルミナ水和物に対して0.05～5質量%とすることが好ましい。使用量が0.05質量%未満の場合には、インク定着性に対する効果がなく、また使用量が5質量%を超える場合には、無機微粒子の含有量が相対的に減り、空隙が減少してインク吸収性が低下する。更にインク受容層を形成するための塗工液の粘度が上昇するので好ましくない。

【0076】

(硬膜剤)

また、本発明においては、前記水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂によって形成される皮膜の造膜性、耐水性及び皮膜強度を改善するために、硬膜剤を使用することが好ましい。一般に、硬膜剤は使用するポリマーが持つ反応性基の種類によって様々なものが選択され、例えば、ポリビニルアルコール系の樹脂であれば、エポキシ系硬膜剤や、ホウ酸あるいは水溶性アルミニウム塩等の無機系硬膜剤等が挙げられるが、本発明で使用する硬膜剤としては、ホウ素原子を中心とした酸素酸又はその塩等のホウ素化合物、具体的には、オルトホウ酸、メタホウ酸、次ホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸及びそれらの塩などが好ましく使用できる。

【0077】

上記のようなホウ素化合物の使用量は、バインダーとして用いる水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂の量によって変化するが、概ね水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂に対して0.1～30質量%の割合で添加するとよい。ホウ素化合物の

含有量が、水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂に対し0.1質量%に満たないと、造膜性が低下し十分な耐水性が得られない。逆に、30質量%を超える場合、インク受容層を形成するための塗工液粘度の経時変化が大きくなり、塗工安定性が劣る場合がある。

【0078】

本発明で用いる被記録媒体は、無機微粒子、水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂、カチオン性有機微粒子及びカチオン性ポリマーを含有する塗工液を調製し、該塗工液を支持体の表面、又は支持体上に形成される多層の中の少なくとも1層として塗布、乾燥させてインク受容層を形成することで得られる。また、上述した、インク受容層の表面をpH3.0～6.5に調整するための酸は、塗工液中に添加しても、インク受容層上にオーバーコートしてもよい。

【0079】

また、本発明における塗工液の水性媒体としては、水又は水に混合可能な有機溶剤との混合溶液であれば特に制限はない。水に混合可能な有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類：エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類：アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類：テトラヒドロフラン等のエーテル類などが挙げられる。

【0080】

また、本発明の効果を妨げない範囲内で各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、界面活性剤、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、ドット調整剤、着色剤、蛍光増白剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤等を挙げることができる。

【0081】

調製された塗工液を支持体上に塗布する方法としては、公知の任意の塗工法が適用でき、例えば、ブレードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法、スロットダイコーティング法、バーコーティング法、グラビアコーティング法、ロールコーティング法等の塗布方式による塗布が可能であり、その後、熱風乾燥機、熱ドラム、遠赤外線乾燥機等の乾燥装置を用いて乾

燥することで、インク受容層を形成することができる。尚、インク受容層は、前記無機微粒子と水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂、及びその他の添加剤の組成比を変更して形成してもよく、支持体の片面若しくは両面に形成することも可能である。また、画像の解像度及び搬送性等を向上させる目的で、カレンダー等の装置を用いて平滑化处理してもよい。

【0082】

塗工液の支持体上への塗工量として好ましい範囲は、固形分換算で0.5～60 g/m²であり、より好ましい範囲は5～55 g/m²である。塗工量が0.5 g/m²未満の場合は、形成されたインク受容層がインクの水分を十分に吸収できず、インクが流れたり、画像が滲んだりする場合があります、60 g/m²を超えると、乾燥時にカールが発生したり、印字性能に期待されるほど顕著な効果が現れない場合がある。

【0083】

上記塗工量の範囲は、インク受容層が多層で構成される場合にも適用されるが、この場合、無機微粒子、カチオン性有機微粒子及びカチオン性ポリマーを含有する層の塗工量は、それ以外の全ての層を含めた総塗工量の20分の1以上であることが好ましい。塗工量がこの範囲より少ない場合、インクの定着性に十分な効果が得られない場合がある。

【0084】

以上の如き本発明の被記録媒体が、良好なインク定着性を示す理由については、おそらく、疎水性ブロックと親水性ブロックから構成されるブロック共重合体からなる高分子分散剤を含む色材分散型インクが、表面pHが3.0～6.5の範囲に調整されたインク受容層に付着した際に、高分子分散剤が急激に凝集・析出して高分子分散剤同士で複雑に絡み合いながら色材を包み、同時にカチオン性有機微粒子及びカチオン性ポリマーと高分子分散剤の親水性ブロックとがイオンの結合したことにより、強固なインク定着性を示したと考えられる。

【0085】

前記被記録媒体に上記インクを付与して画像記録を行う方法としては、インクジェット記録方法が特に好適であり、このインクジェット記録方法としてはイン

クをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であれば如何なる方法でもよい。特に特開昭54-59936号公報等に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【0086】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚、以下の実施例中「部」及び「%」は特に記載が無い限り質量基準である。

【0087】

<高分子分散剤Aの作製>

疎水性ブロックと親水性ブロックからなるABジブロック共重合体の合成：三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、2-デカノキシエチルビニルエーテル12ミリモル、酢酸エチル16ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート0.1ミリモル、及びトルエン11cm³を加え、系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド0.2ミリモルを加え重合を開始し、ABジブロックポリマーのA成分を合成した。

【0088】

分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー(GPC)を用いてモニタリングし、A成分の重合が完了した後、次いで4-(2-ビニロキシエトキシ)ベンゾイックアシッド(B成分)のカルボン酸部をエチル基でエステル化したビニルモノマー12ミリモルを添加することで合成を行った。重合反応の停止は、系内に0.3%のアンモニア/メタノール溶液を加えて行い、エステル化させたカルボキシル基は水酸化ナトリウム/メタノール溶液で加水分解させてカルボン酸型に変化させた。反応を終えた混合溶液中にジクロロメタンを加え希釈し、0.6Nの塩酸溶液で3回、次いで蒸留水で3回洗浄し、脱塩処理を行った後アンモニア水で中和し、エバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させてABジブロック共重合体(高分子分散剤A)を得た。化合物の同定には、NMR

及びGPCを用いて行った ($M_n = 3.5 \times 10^4$, $M_n/M_w = 1.2$)。得られた高分子分散剤のpH刺激応答性を確認したところ、pHを6.5以下に下げると刺激応答性を発現することがわかった。

【0089】

<色材分散体Iの作製>

市販の油溶性染料であるC. I. ソルベントイエロー14を1.0部と、アセトン99.0部を混合し、40℃に加温して均一に溶解するようによく攪拌した。この混合溶液を、テトラヒドロフラン99.0部に上記高分子分散剤A 1.0部を溶解した溶液中に添加し混合した後、水10.0部を添加した。その後、ロータリーエバポレーターでアセトンとテトラヒドロフランを除去し、色材分散体Iを得た。得られた色材分散体中のアセトンとテトラヒドロフランの濃度をガスクロマトグラフィーで分析したが、共に検出されず色材分散体中には残留していないと判断される結果であった。

【0090】

<インク1の作製>

- | | |
|---------------|-------|
| ・上記色材分散体I | 40.0部 |
| ・トリプロピレングリコール | 15.0部 |
| ・トリエチレングリコール | 5.0部 |
| ・イオン交換水 | 40.0部 |

以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインク1を得た。得られたインクのpHを測定したところ8.0であった。また、得られたインク中の色材分散体の平均粒子径をレーザー光散乱法による機器ELS-800（大塚電子社製）で測定したところ、47nmであった。

【0091】

<色材分散体IIの作製>

市販の油溶性染料であるC. I. ソルベントイエロー14を1.0部と、アセトン99.0部を混合し、40℃に加温して均一に溶解するようによく攪拌した。この混合溶液を、テトラヒドロフラン99.0部に高分子分散剤としてスチレン-マレイン酸ランダム共重合体（数平均分子量10,000）を1.0部を溶

解した溶液中に添加し混合した後、水10.0部を添加した。その後、ロータリーエバポレーターでアセトンとテトラヒドロフランを除去し、色材分散体IIを得た。使用した高分子分散剤のpH刺激応答性の有無を確認したが、刺激応答性は見られなかった。

【0092】

<インク2の作製>

- | | |
|--------------|-------|
| ・ 上記色材分散体II | 50.0部 |
| ・ ジエチレングリコール | 10.0部 |
| ・ チオジグリコール | 10.0部 |
| ・ イオン交換水 | 30.0部 |

以上の成分を混合し、充分攪拌して、インク2を得た。

【0093】

<アルミナ水和物の製造>

米国特許第4,242,271号明細書に記載された方法で、アルミニウムドデキシドを製造した。次に米国特許第4,202,870号明細書に記載された方法で、前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーを、アルミナ水和物固形分が7.7%になるまで水を加えた。この時、アルミナスラリーのpHは9.3であり、これに3.9%の硝酸溶液を加えてpHを6.0に調整した。

【0094】

次に、オートクレーブを用いて、熟成温度:150℃、熟成時間:6.5時間にて熟成を行ないコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを入口温度87℃でスプレードライしてアルミナ水和物粉末としたが、得られた粉末は粒子形状が平板状で、結晶構造がベーマイト構造であるアルミナ水和物であった。更に、イオン交換水中に、前記ベーマイト構造を有するアルミナ水和物粉末を19%の濃度で混合することにより、アルミナ水和物分散液Aを調製した。

【0095】

前記方法で得られた分散液Aを、超音波ホモジナイザーMUS-600CCV P-12((株)日本精機製作所製)で再分散した後、遠心分離操作により粗大

粒子を取り除き、イオン交換水を加えることで濃度 17% のアルミナ水和物分散液 B を調整した。また、分散液 A にイオン交換水を加えて濃度 17% に調整したものをアルミナ水和物分散液 C とした。このようにして得られたアルミナ水和物の平均粒子径を、レーザー粒径解析装置 P A R I I I (大塚電子 (株) 製) を用いて測定したところ、分散液 B は 167.8 nm、分散液 C は 264.2 nm であった。

【0096】

<実施例 1>

アルミナ水和物分散液 B 100 部 (固形分 17%) に、3% ホウ酸水溶液を 17.0 部 (アルミナ水和物に対して 3%)、カチオン性有機微粒子として X C P P 104 (三井化学 (株) 製、30% 分散液、粒子径: 35 nm、ガラス転移温度: 100℃) を 5.67 部 (アルミナ水和物に対して 10%)、カチオン性ポリマーとして、P A A - H C L - 3 L (ポリアリルアミン系重合体、50% 水溶液、日東紡績 (株) 製) を 0.68 部 (アルミナ水和物に対して 2%) 加えたものと、ポリビニルアルコール (P V A - 235、クラレ社製) 1.7 部を水 15.3 部に溶解したものを混合して塗工液を調製した。次に、この塗工液をポリエチレン被覆紙 (塗工する面の J I S Z 8741 による 60 度鏡面光沢度: 64%) 上に乾燥塗布量 35 g/m² となるようにダイコートし、熱風乾燥してインク受容層を形成させた。更に、インク受容層上に 0.5 N の硫酸水溶液をバーコート法にてオーバーコートし、インク受容層表面の pH が 3.5 になるように調整して被記録媒体を得た。次に本発明における画像記録方法の効果を以下の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【0097】

<インク吸収性の評価>

前記インク 1 を、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置 B J F - 660 (キヤノン製) に搭載し、イエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C) 及びブラック (Bk) インクを単色で且つインク打込み量 100% で、また 2 色混合で且つインク打込み量 200% で、更に 3 色混合で且つ

インク打込み量300%でべた印字した。印字後、記録部を指で触り、指へのインクの付着度合いを観察してインク吸収性の評価を行った。

◎: 打込み量300% (3色混合) でインクが指に付着しなかった。

○: 打込み量200% (2色混合) でインクが指に付着しなかった。

△: インク打込み量100%でインクが指に付着しなかった。

×: インク打込み量100%でインクが指に付着した。

【0098】

<インク定着性の評価>

前記インク1を、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置BJF-660 (キヤノン製) に搭載し、べた印字を行って30分放置した。次に、被記録媒体の印字部と非印字部上にシルボン紙を載せ、更にその上に200 g/cm²の重りを載せて、印字部と非印字部上を5往復させたときの非印字部の汚れや印字部の擦れ具合を観察し、下記評価基準にて評価を行った。

◎: 非印字部に汚れがなく、印字部の擦れもなかった。

○: 非印字部にやや汚れがあり、印字部にやや擦れがあった。

△: 非印字部に汚れがあり、印字部の一部が削り取られていた。

×: 非印字部の汚れがひどく、印字部の全体が擦り取られていた。

【0099】

<実施例2>

実施例1において、カチオン性有機微粒子をXCPP105 (三井化学 (株) 製、30%分散液、粒子径: 66 nm、ガラス転移温度: 100℃) に変更し、これを17.0部 (アルミナ水和物に対して30%) 添加した以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製した。次に、得られた被記録媒体を用いて、インク吸収性とインク定着性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0100】

<実施例3>

実施例1において、アルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Cに置き換え、インク受容層の表面pHを4.7となるように調整した以外は、実施例1

と同様にして被記録媒体を作製した。次に、得られた被記録媒体を用いて、インク吸収性とインク定着性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0101】

<比較例1>

実施例1において、PAA-HCL-3Lを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして被記録媒体を作製した。次に、得られた被記録媒体を用いて、インク吸収性とインク定着性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0102】

<比較例2>

実施例1において、XCPP104を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして被記録媒体を作製した。次に、得られた被記録媒体を用いて、インク吸収性とインク定着性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0103】

<比較例3>

実施例1において、0.5Nの硫酸水溶液を1%水酸化ナトリウム水溶液に変更し、これをオーバーコートして、インク受容層の表面pHが7.5となるように調整した以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製した。次に、得られた被記録媒体を用いて、インク吸収性とインク定着性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0104】

<比較例4>

インク吸収性及びインク定着性の評価において、インク1をインク2に置き換えた以外は実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0105】

<比較例5>

実施例2において、XCPP105を22.67部（アルミナ水和物に対して40%）使用したこと以外は、実施例2と同様にして塗工液を調製したが、粘度が高く、インク受容層が上手く形成できなかった。よって、インク定着性の評価は実施しなかった。

【0106】

表1: 評価結果

	インク吸収性	インク定着性
実施例1	◎	◎
実施例2	◎	◎
実施例3	◎	◎
比較例1	○	○
比較例2	△	△
比較例3	×	×
比較例4	△	×
比較例5	—	—

【0107】

以上の実施例及び比較例から明らかなように、疎水性ブロックと親水性ブロックから構成されるブロック共重合体からなる高分子分散剤を含むインクを、カチオン性有機微粒子及びカチオン性ポリマーを含有し、表面pHが3.0～6.5の範囲に調整されたインク受容層に付着させた場合に、インク吸収性及びインク定着性が良好な結果が得られた。

【0108】

【発明の効果】

支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けた被記録媒体にインクを付着させて画像を形成する画像記録方法において、該インクが、1種以上の疎水性ブロックと、1種以上の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤及び水から構成されるインクジェット記録用インクであり、且つ、該インク受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂、カチオン性有機微粒子及びカチオン性ポリマーを含み、更に該インク受容層の表面pHが3.0～6.5の範囲に制御されている被記録媒体を用いることで、インク吸収性及びインク定着性に優れた画像記録方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水不溶性色材を含む水分散性インクで画像を記録する際に欠点となっていた、インク吸収性とインク定着性を向上させた画像記録方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けた被記録媒体にインクを付着させて画像を形成する画像記録方法において、該インクが、1種以上の疎水性ブロックと、1種以上の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤及び水から構成されるインクジェット記録用インクであり、且つ、該インク受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂、カチオン性有機微粒子及びカチオン性ポリマーを含み、更に該インク受容層の表面pHが3.0～6.5の範囲に制御されていることを特徴とする画像記録方法。

【選択図】 なし

特願 2003-022504

出願人履歴情報

識別番号

[000208743]

1. 変更年月日

2003年 1月24日

[変更理由]

名称変更

住所

茨城県水海道市坂手町5540-11

氏名

キャノンファインテック株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.